

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-089727

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

C08J 9/12
// C08L101:00

(21)Application number : 2001-283560

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : ISHIKAWA TAKESHI
NOZAWA KOTARO**(54) METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN FOAM AND THERMOPLASTIC RESIN FOAM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To shorten a time required for impregnation of an inert gas or its supercritical fluid and increase productivity when producing a thermoplastic resin foam in which fine foam is formed by impregnating the inert gas or its supercritical fluid into a thermoplastic resin.

SOLUTION: When producing the thermoplastic resin foam having fine foam by impregnating the thermoplastic resin with the inert gas or its supercritical fluid under high pressure and heating conditions and then releasing the pressure, the heating condition is carried out at a temperature not higher than the glass transition temperature or melting point of the thermoplastic resin and not lower than the glass transition temperature or melting point of the thermoplastic resin after impregnated with the inert gas or its supercritical fluid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-89727
(P2003-89727A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

| | | | |
|---------------------------|-------|----------------|-----------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
| C 0 8 J 9/12 | C E R | C 0 8 J 9/12 | C E R 4 F 0 7 4 |
| | C E Z | | C E Z |
| // C 0 8 L 101:00 | | C 0 8 L 101:00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-283560 (P2001-283560)

(22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 石川 健

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者 能澤 晃太郎

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂発泡体の製造方法及び熱可塑性樹脂発泡体

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を含浸させることにより微細気泡が形成された熱可塑性樹脂発泡体を製造するに当たり、不活性ガス又はその超臨界流体の含浸に要する時間を短縮し、生産性を高める。

【解決手段】 熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を高圧、加熱条件下で含浸させた後、圧力を解放することにより微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を製造するに当たり、前記加熱条件を、該熱可塑性樹脂のガラス転移温度又は融点よりも低い温度であって、該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された熱可塑性樹脂のガラス転移温度又は融点よりも高い温度とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶性熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を高圧、加熱条件下で含浸させた後、圧力を解放することにより微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法であって、

前記加熱条件を、該非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度よりも低い温度であって、該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度よりも高い温度とすることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、非晶性熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を含浸させることにより、該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度を、該非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度よりも10～250℃低下させ、その後圧力を解放することにより該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度を圧力解放前のガラス転移温度よりも10～250℃上昇させることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、該非晶性熱可塑性樹脂が、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンのポリマーアロイ、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、又はノルボルネン系樹脂であることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項4】 結晶性熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を高圧、加熱条件下で含浸させた後、圧力を解放することにより微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法であって、前記加熱条件を、該結晶性熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度であって該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された結晶性熱可塑性樹脂の融点よりも高い温度とすることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項5】 請求項4において、結晶性熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を含浸させることにより、該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された結晶性熱可塑性樹脂の融点を、該結晶性熱可塑性樹脂の融点よりも0～50℃低下させ、その後圧力を解放することにより該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された結晶性熱可塑性樹脂の融点を圧力解放前の融点よりも0～50℃上昇させることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項6】 請求項1又は2において、該結晶性熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン又はポリエチレンであることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項において、前記不活性ガスが窒素及び／又は二酸化炭素であることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項において、平均気泡直径が0.01～10μmの範囲にあり、気泡数密度が10⁹～10¹⁵個/cm³の熱可塑性樹脂発泡体を製造することを特徴とする熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項に記載の方法により製造された熱可塑性樹脂発泡体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、微細気泡が形成された熱可塑性樹脂発泡体の製造方法及び熱可塑性樹脂発泡体に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂発泡体は、重量低減、断熱特性の向上、或いは防音性の付与を目的として、各種構造物材料に用いられる。この熱可塑性樹脂発泡体においては、軽量化や機能性の向上の面からは、発泡倍率を高め、比重の小さい発泡体とすることが望まれるが、発泡倍率の増加に伴って発泡体の強度は低下するため、工業的用途においては、強度の面から発泡倍率に制約を受けていた。

【0003】これに対して、発泡体の気泡を極微細化することにより、発泡倍率の増加に伴う強度低下の抑制ないしは強度の向上を図る技術が提案されている。例えば、Shimbo et al., Polymer Engineering Science, 35, 1387 (1995)には、3.5～9.5μm径の発泡気泡を形成することにより、剛性がやや向上することが記載されている。この技術は、マイクロセルラプラスチックと呼ばれ、USP4,473,665(1984), USP5,158,986(1992)にその詳細が記載されている。この方法は、具体的には、①高压容器内で熱可塑性樹脂に高压下で窒素や二酸化炭素など不活性ガスを高压もしくは超臨界状態で含浸させ、次いで②ガスを含浸させた熱可塑性樹脂を高压容器より取り出し、オイルバス等で熱可塑性樹脂のガラス転移温度T_g以上の温度まで昇温し、③核生成を誘発して気泡成長させることにより微細気泡の発泡体を得るものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この手法は、ガス含浸に費やす時間が膨大で、通常24～48時間の長時間に亘って高压ガス下で保持した後発泡させるため、生産効率が著しく悪く、工業化には適していない。

【0005】なお、熱可塑性樹脂に不活性ガスを含浸させることによりガラス転移温度T_g又は融点T_mが低下することは良く知られている。例えば、特開平11-263858号公報には、ポリフェニレンエーテル(PPE)に超臨界二酸化炭素を含浸させてガラス転移温度T_gを変化させることにより、低温成形性を実現させる方法が開示されている。また、Handa et al., Journal of

Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 32, 2549(1994)には、高圧セルによる示差走査熱量計(DSC)測定により、PPEの T_g が、61.2 atmの CO_2 を含浸させることにより、31.6℃低下することを確認したことが報告されている。

【0006】しかしながら、不活性ガスによる T_g 又は T_m の変化と発泡成形を結びつけた技術は、従来提案されておらず、また示唆すらなされていない。

【0007】本発明は、上記従来の問題点を解決し、熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を含浸させることにより微細気泡が形成された熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法であって、不活性ガス又はその超臨界流体の含浸に要する時間が短く、工業的な生産性を十分に確保し得る熱可塑性樹脂発泡体の製造方法と、このような方法で製造された熱可塑性樹脂発泡体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の非晶性熱可塑性樹脂発泡体の製造方法は、非晶性熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を高圧、加熱条件下で含浸させた後、圧力を解放することにより微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法であって、前記加熱条件を、該非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度よりも低い温度であって、該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度よりも高い温度とすることを特徴とする。

【0009】本発明の結晶性熱可塑性樹脂発泡体の製造方法は、結晶性熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を高圧、加熱条件下で含浸させた後、圧力を解放することにより微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法であって、前記加熱条件を、該結晶性熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度でかつ該不活性ガス又はその超臨界流体が含浸された結晶性熱可塑性樹脂の融点よりも高い温度とすることを特徴とする。

【0010】即ち、本発明者らは、熱可塑性樹脂への不活性ガス又はその超臨界流体の含浸に要する時間を、工業的に価値があるほど十分に短い時間として、十分に小さい微細気泡が形成された熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法について検討した結果、不活性ガスの含浸の有無による熱可塑性樹脂の T_g もしくは T_m の変化を利用し、含浸前の熱可塑性樹脂の T_g 又は T_m よりも低く、かつ含浸後の熱可塑性樹脂の T_g 又は T_m よりも高い温度に保持することにより、従来法に比べて飛躍的に短い含浸時間で非常に微細な気泡を有する発泡体を製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】不活性ガスの含浸により、 T_g 又は T_m は含浸前に比べて低下する。この低下の度合は、不活性ガスの含浸濃度が大きい程大きい。このため、本発明の加熱条件で保持することにより、分子鎖の運動性の高い状態、即ちガス拡散係数の高い状態で不活性ガスが熱可塑

性樹脂発泡体中に含浸することとなり、含浸時の高圧下での保持時間を飛躍的に短くすることができる。

【0012】この含浸操作後、急激に圧力を解放して急減圧することにより発泡体を得るが、この発泡工程においては、不活性ガスを含浸した熱可塑性樹脂の T_g 又は T_m は上昇し、保持温度を超えるため、気泡成長が抑制され、微細気泡が形成される。即ち、圧力解放による発泡工程では、熱可塑性樹脂中に含浸された不活性ガスが急激に放出されることで熱可塑性樹脂中の不活性ガス濃度が急激に低下し、これに伴い T_g 又は T_m は上昇する。この結果、当該保持温度では、分子鎖の運動が束縛されることとなり、気泡成長が抑制された状態で固定されることにより、微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を得ることができる。

【0013】本発明の方法では、高圧下で熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を含浸させることにより、非晶性熱可塑性樹脂の場合にはそのガラス転移温度を、含浸前の熱可塑性樹脂のガラス転移温度よりも10～250℃低下させ、その後圧力を解放して発泡させることにより不活性ガス濃度を低下させ、圧力解放後のガラス転移温度を圧力解放前のガラス転移温度よりも10～250℃上昇させることにより、気泡の成長を抑制して微細気泡を形成させることが好ましい。

【0014】また、結晶性熱可塑性樹脂を用いる場合には、高圧下で熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を含浸させることにより、その融点を、含浸前の熱可塑性樹脂の融点よりも0～50℃、好ましくは0.5～50℃低下させ、その後圧力を解放して発泡させることにより不活性ガス濃度を低下させ、圧力解放後の融点を圧力解放前の融点よりも0～50℃、好ましくは0.5～50℃上昇させることにより、気泡の成長を抑制して微細気泡を形成させることが好ましい。

【0015】本発明において、好適な非晶性熱可塑性樹脂としてはポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンのポリマーアロイ、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、又はノルボルネン系樹脂が挙げられる。また、好適な結晶性熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン又はポリエチレンが挙げられる。

【0016】また、本発明において、不活性ガスとしては窒素及び/又は二酸化炭素が好適に用いられる。

【0017】このような本発明の方法により、平均気泡直径が0.01～10 μ mの範囲にあり、気泡数密度が10⁹～10¹⁵個/cm³の熱可塑性樹脂発泡体を製造することが好ましい。

【0018】本発明の熱可塑性樹脂発泡体は、このような本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法により製造されたものであり、微細気泡を有するため、発泡倍率が高くても、十分な強度を有する高機能性熱可塑性樹脂発泡体である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を、本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法に従って詳細に説明する。

【0020】本発明の方法では、具体的には、次の手順で熱可塑性樹脂発泡体を製造する。

① バルブ付きの圧力容器に固体の熱可塑性樹脂を仕込む。

② 固体の熱可塑性樹脂を入れた圧力容器を、外部熱源を用いて所定の温度まで加熱する。

この加熱温度は、熱可塑性樹脂が非晶性熱可塑性樹脂である場合には、用いた非晶性熱可塑性樹脂の T_g （以下「 $T_g(\max)$ 」と称す。）よりも低く、かつ、下記⑥の工程で非晶性熱可塑性樹脂に不活性ガスが十分に含浸された状態における不活性ガス含浸非晶性熱可塑性樹脂の T_g よりも高い温度とし、熱可塑性樹脂が結晶性熱可塑性樹脂である場合には、用いた結晶性熱可塑性樹脂の T_m （以下「 $T_m(\max)$ 」と称す。）よりも低く、かつ下記⑥の工程で結晶性熱可塑性樹脂に不活性ガスが十分に含浸された状態における不活性ガス含浸結晶性熱可塑性樹脂の T_m よりも高い温度とする。以下、高圧条件で不活性ガスが熱可塑性樹脂に十分に含浸された状態を飽和含浸状態と称し、この飽和含浸状態の不活性ガス含浸熱可塑性樹脂の T_g を $T_g(\min)$ と称し、同 T_m を $T_m(\min)$ と称す。

【0021】この加熱温度は、上記範囲においても低過ぎると、ガス拡散性の向上による不活性ガスの含浸時間の短縮効果を十分に得ることができず、高過ぎると下記⑦の発泡工程における気泡成長の抑制効果を十分に得ることができない。従って、加熱温度は製造する熱可塑性樹脂発泡体の平均気泡直径や気泡数密度、飽和含浸状態の不活性ガス含浸濃度等によっても異なるが、本発明では、不活性ガスを含浸させることにより、非晶性熱可塑性樹脂の場合は、 $T_g(\min)$ を $T_g(\max)$ より $10\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 250^\circ\text{C}$ 低下させ、この加熱温度を $T_g(\max)$ より $10\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 250^\circ\text{C}$ 低く、 $T_g(\min)$ よりも $0\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 200^\circ\text{C}$ 高い温度とすることが好ましい。

【0022】結晶性熱可塑性樹脂の場合は、 $T_m(\min)$ を $T_m(\max)$ より $0\sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0.5\sim 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim 50^\circ\text{C}$ 低下させ、この加熱温度を $T_m(\max)$ より $0\sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0.5\sim 50^\circ\text{C}$ より好ましくは $10\sim 50^\circ\text{C}$ 低く、 $T_m(\min)$ よりも $0\sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0.5\sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度とすることが好ましい。

【0023】③ 上記②の温度で加熱しながら、同時に圧力容器内に不活性ガスを仕込む。この不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素又はこれらの混合ガスを用いることができる。不活性ガスは、多くの場合、加熱加圧下

においては超臨界流体として熱可塑性樹脂に含浸される。

④ 圧力容器、熱可塑性樹脂及び不活性ガスを熱源温度と平衡させる。

⑤ 不活性ガスが十分熱可塑性樹脂に溶解するような最終圧力を達成するため、更に不活性ガスを加えることにより圧力容器中の圧力を調整する。

この圧力は、用いる熱可塑性樹脂や目的とする熱可塑性樹脂発泡体の平均気泡直径や気泡数密度によっても異なるが、前述の如く、 $T_g(\min)$ 又は $T_m(\min)$ をそれぞれ $T_g(\max)$ 又は $T_m(\max)$ よりも $0\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 250^\circ\text{C}$ 低下させるためには、 $13\sim 30\text{MPa}$ 、特に $15\sim 30\text{MPa}$ とすることが好ましい。

【0024】⑥ 所定時間上記加熱温度及び圧力で保持する。

この保持時間、即ち、含浸時間は、加熱、加圧条件によっても異なるが、本発明では、上記加熱条件で加熱することにより、この保持時間を従来に比べて飛躍的に短縮することができ、一般的には $1\sim 12$ 時間、好ましくは $2\sim 10$ 時間の保持時間で十分な発泡倍率の熱可塑性樹脂発泡体を製造することができる。

【0025】⑦ 圧力容器のバルブを全開放して、急速に圧力容器内の圧力を解放する。

これにより、微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体を得られる。なお、圧力解放後の降温は気泡の成長を抑制するため、液化ガスや水を用いてできるだけ速い条件で行うのが好ましい。

【0026】このような本発明の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法に適用される熱可塑性樹脂としては特に制限はないが、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンのポリマーアロイ、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ノルボルネン系樹脂等の非晶性熱可塑性樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の結晶性熱可塑性樹脂が好適な熱可塑性樹脂として例示される。これらの熱可塑性樹脂は、原料中に1種を単独で含んでいても良く、2種以上を混合して含んでいても良い。

【0027】また、これらの熱可塑性樹脂には、通常の熱可塑性樹脂の発泡成形に用いられる添加剤、例えば着色剤、熱安定剤、離型剤、防腐剤、紫外線吸収剤、可塑剤、難燃剤、導電性付与剤、帯電防止剤等の1種又は2種以上を含んでいても良い。

【0028】このような本発明方法で製造される熱可塑性樹脂発泡体の平均気泡直径は $0.01\sim 10\mu\text{m}$ で、気泡数密度は $10^9\sim 10^{15}$ 個/ cm^3 であることが好ましい。平均気泡直径が $0.01\mu\text{m}$ 未満の熱可塑性樹脂発泡体を製造することは、本発明による発泡工程における気泡成長の抑制効果を十分に発揮させても困難で

あり、また、平均気泡直径10 μ mを超える熱可塑性樹脂発泡体では、微細気泡による高強度化を十分に図ることができない。また、好適な気泡数密度は、平均気泡直径によっても異なるが、10⁹個/cm³未満では、発泡体としての十分な気孔率を確保し得ず、10¹⁵個/cm³を超えると強度が損なわれる傾向があるため、10⁹～10¹⁵個/cm³であることが好ましい。

【0029】このような本発明の方法で製造される本発明の熱可塑性樹脂発泡体は、各種軽量構造材料、或いは担体等として有用であり、特に、平均気泡直径が0.01～1 μ m程度の超微細気泡を有する熱可塑性樹脂発泡体は、その超微細気泡を利用した分離膜、浄化材、光反射材等としての用途も期待される。

【0030】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により、何ら制限を受けるものではない。

【0031】なお、以下の実施例及び比較例において、T_g又はT_mの測定、発泡体の平均気泡直径又は気泡数密度の測定は下記の方法により行った。

【0032】[T_g又はT_mの測定] 不活性ガスの含浸によるガラス転移温度T_g又は融点T_mの低下は、高压セルを配備したDSCを用いて測定した。即ち、まず、不活性ガスの入ったポンペを加圧ポンプを介して高压セルに連結させ、次いでその高压セル内に熱可塑性樹脂を仕込み、不活性ガス雰囲気高压下で一定時間保持した後、セルを密封し、この試料入りセルをDSCに仕込んだ。DSCとしては、Parkin-Elmer社製DSC「Pyris 1」を用い、約5mgの試料を10℃/分で昇温した。T_gは最初のベースラインから次のベースラインへ移る際の変曲点で定義し、T_mはベースラインと吸熱ピークの立ち上がりラインとの交点と定義した。

【0033】T_g又はT_mの予想値は、複数の測定値から線形外挿して求めた。

【0034】[平均気泡直径と気泡数密度の測定] 平均

気泡直径と気泡数密度は、走査型電子顕微鏡（SEM）で発泡体試料を写真撮影した後、画像処理ソフトで統計処理して求めた。即ち、（株）日立製作所製走査型電子顕微鏡「S-2400」で撮影した発泡体断面のSEM写真をデジタルスキャナーでコンピューター内に読み込んだ後、画像解析ソフト（三谷商事（株）製WinROOF）で統計処理し、発泡体断面の気泡直径の平均値Dを求めた。また、次式より気泡数密度Nを求めた。

$$N = (n/A)^{3/2} / (1 - 4/3\pi (D/2)^3 \cdot (n/A)^{3/2})$$

式中、Nは気泡数密度[個/cm³]、Aは統計処理領域の面積、nはA中の気泡個数、Dは平均気泡直径である。

【0035】実施例1～4、比較例1～3

光学部品に用いられるノルボルネン系樹脂であるZEONEX（日本ゼオン社製）を压力容器に仕込み、外部電源を用いて表2に示す温度に加熱した。その後、加熱温度を保持した状態で压力容器内に不活性ガスとしてCO₂を仕込み、表2に示す圧力に2時間保持した。その後、压力容器のバルブを全開放して急激に容器内の圧力を解放した。なお、圧力解放時の温度は加圧時の温度と同温度とした。

【0036】得られた熱可塑性樹脂発泡体の平均気泡直径、気泡数密度を調べ、結果を表2に示した。

【0037】なお、用いたZEONEXの各CO₂含浸条件でのT_gの変化は表1に示す通りである。

【0038】

【表1】

| 圧力(MPa) | T _g (℃) |
|---------|--------------------|
| 0 | 143.0(測定値) |
| 1 | 136.7(測定値) |
| 2 | 132.1(測定値) |
| 3 | 131.2(測定値) |
| 20 | 61.8(予想値) |

【0039】

【表2】

| 例 | 圧力 [MPa] | 温度 [℃] | 平均気泡直径 [μ m] | 気泡数密度 [個/cm ³] |
|------|-------------|-----------|----------------------|-------------------------------|
| 実施例1 | 20 | 91 | 0.27 | 1.25 $\times 10^{11}$ |
| 実施例2 | 20 | 90 | 0.38 | 2.30 $\times 10^{10}$ |
| 実施例3 | 20 | 81.3 | 0.61 | 4.42 $\times 10^{10}$ |
| 実施例4 | 20 | 80 | 0.64 | 4.88 $\times 10^{10}$ |
| 比較例1 | 20 | 155 | 33.9 | 5.39 $\times 10^7$ |
| 比較例2 | 20 | 145 | 40.6 | 4.76 $\times 10^6$ |
| 比較例3 | 20 | 55 | 未発泡 | 未発泡 |

【0040】表2より明らかなように、ZEONEXのT_g143.0℃とCO₂含浸状態のZEONEXのT_g61.8℃との間の加熱温度条件とした実施例1～4

では、微細気泡の発泡体を得られる。これに対して、ZEONEXのT_g143.0℃よりも高い温度で加熱した比較例1、2では、発泡工程において、気泡成長が抑

制されないため、微細気泡を形成することができない。
一方、CO₂含浸状態のZEONEXのT_g 61. 8℃よりも低い温度で加熱した比較例3では、CO₂の含浸が十分でなく、かつCO₂含浸ZEONEXのT_gより十分低いため未発泡となる。

【0041】実施例5～7、比較例4

光学部品に用いられるノルボルネン系樹脂であるARTON（JSR社製）を用い、表4に示す加熱条件及び加圧条件としたこと以外は実施例1と同様にして熱可塑性樹脂発泡体を製造し、得られた熱可塑性樹脂発泡体の平均気泡直径、気泡数密度を調べ、結果を表4に示した。

【0042】なお、用いたARTONの各CO₂含浸条

| 例 | 圧力 [MPa] | 温度 [℃] | 平均気泡直径 [μm] | 気泡数密度 [個/cm ³] |
|------|-------------|-----------|----------------|-------------------------------|
| 実施例5 | 20 | 100 | 0.49 | 1.58×10 ¹⁰ |
| 実施例6 | 20 | 91 | 0.61 | 1.05×10 ¹¹ |
| 実施例7 | 20 | 81.3 | 0.59 | 5.19×10 ¹⁰ |
| 比較例4 | 20 | 170 | 24.3 | 8.87×10 ⁶ |

【0045】表4より明かなように、ARTONのT_g 167. 0℃とCO₂含浸状態のARTONのT_g 37. 1℃との間の加熱温度条件とした実施例5～7では、微細気泡の発泡体が得られる。これに対して、ARTONのT_g 167. 0℃よりも高い温度で加熱した比較例4では、発泡工程において気泡成長が抑制されないため、微細気泡を形成することができない。

【0046】実施例8

電子部品等に用いられるポリフェニレンエーテル（PPE）（三菱化学（株）によるモデル重合サンプル）を用い、表6に示す加熱条件及び加圧条件としたこと以外は実施例1と同様にして熱可塑性樹脂発泡体を製造し、得られた熱可塑性樹脂発泡体の平均気泡直径、気泡数密度を調べ、結果を表6に示した。

| 例 | 圧力 [MPa] | 温度 [℃] | 平均気泡直径 [μm] | 気泡数密度 [個/cm ³] |
|------|-------------|-----------|----------------|-------------------------------|
| 実施例8 | 15 | 150 | 0.86 | 3.27×10 ⁹ |

【0050】表6より明かなように、ポリフェニレンエーテル（PPE）のT_g 216. 0℃とCO₂含浸状態のポリフェニレンエーテル（PPE）のT_g 145. 3℃との間の加熱温度条件とした実施例8では、微細気泡の発泡体が得られる。

【0051】実施例9、比較例5

家電、自動車部品、又はフィルムなど多種多様な製品に用いられる汎用樹脂ポリプロピレン（PP）であるノバテックMA3（日本ポリケム社製）を用い、表8に示す加熱条件及び加圧条件としたこと以外は実施例1と同様にして熱可塑性樹脂発泡体を製造し、得られた熱可塑性樹脂発泡体の平均気泡直径、気泡数密度を調べ、結果を表8に示した。

件でのT_gの変化は表3に示す通りである。

【0043】

【表3】

| 圧力(MPa) | T _g (℃) |
|---------|--------------------|
| 0 | 167. 0(測定値) |
| 1 | 162. 2(測定値) |
| 2 | 148. 2(測定値) |
| 3 | 137. 3(測定値) |
| 20 | -37. 1(予想値) |

【0044】

【表4】

【0047】なお、用いたポリフェニレンエーテル（PPE）の各CO₂含浸条件でのT_gの変化は表5に示す通りである。

【0048】

【表5】

| 圧力(MPa) | T _g (℃) |
|---------|--------------------|
| 0 | 216. 0(測定値) |
| 3.44 | 202. 1(測定値) |
| 5.51 | 193. 0(測定値) |
| 6.20 | 184. 4(測定値) |
| 15. 0 | 145. 3(予想値) |

【0049】

【表6】

【0052】なお、用いたノバテックMA3の各CO₂含浸条件でのT_mの変化は表7に示す通りである。

【0053】

【表7】

| 圧力(MPa) | T _m (℃) |
|---------|--------------------|
| 0 | 164. 0(測定値) |
| 1 | 163. 3(測定値) |
| 2 | 162. 6(測定値) |
| 3 | 161. 9(測定値) |
| 20 | 150. 0(予想値) |

【0054】

【表8】

| 例 | 圧力 [MPa] | 温度 [°C] | 平均気泡直径 [μm] | 気泡数密度 [個/cm ³] |
|------|-------------|------------|----------------|-------------------------------|
| 実施例9 | 20 | 155 | 0.5 | 2.5×10^{10} |
| 比較例5 | 20 | 170 | 53.2 | 2.10×10^6 |

【0055】表8より明らかなように、ノバテックMA3のTm164.0℃とCO₂含浸状態のノバテックMA3のTm150℃との間の加熱温度条件とした実施例9では、微細気泡の発泡体が得られる。これに対して、ノバテックMA3のTm164.0℃よりも高い温度で加熱した比較例5では、発泡工程において気泡成長が抑制されないため、微細気泡を形成することができない。

【0056】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、熱可塑性樹脂に不活性ガス又はその超臨界流体を含浸させることにより微細気泡が形成された熱可塑性樹脂発泡体を製造する方法において、不活性ガス又はその超臨界流体の含浸に要する時間を短縮することができる。このため、微細気泡を有し、従って、発泡倍率が高くかつ高強度な高機能性熱可塑性樹脂発泡体を高い生産性にて製造することにより、安価に提供することが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA23 AA24 AA32 AA54
AA70 AA76 AB02 AB03 BA32
BA33 CA21 CC03X CC04X
CC10X CC34Y DA02 DA03
DA43 DA59